

## 濃厚アルカリ性溶液のナノ秒ラジオリシス

北大工\* 日立\*\*

沢村貞史\* 近藤賀計\*\* 住吉孝\* 片山明石\*

北大で最近行なわれている濃厚なアルカリ性水溶液のナノ秒ラジオリシスと濃厚なアルカリ性メタノールのマイクロ秒ラジオリシスについて報告する。

1. ナノ秒ラジオリシス法による濃厚アルカリ水溶液中の局在化電子の研究<sup>1)</sup>

THFのような比較的弱い極性溶媒中においてアルカリ金属イオン( $M^+$ )と溶媒和電子( $e_s^-$ )との間でイオン対( $M^+ \cdots e^-$ )<sub>s</sub>を生成することは既に知られている。一方、水溶液のような極性の強い溶媒中においてもイオン対を生成する否かは未だ明らかではない。 $K^+$ イオンに関しては Shubin 等が室温において( $K^+ \cdots e^-$ )<sub>aq</sub>の存在を指摘している<sup>2)</sup>。また、最近 Kroh 等による低温での NaOH アルカリ氷のγ線照射実験は、4Kの吸収スペクトルが77Kに較べて長波長側に移行していること等から、4Kにおいて( $Na^+ \cdots e^-$ )<sub>aq</sub>の存在を示唆した<sup>3)</sup>。Shubin や Kroh 等の結果は室温においても( $Na^+ \cdots e^-$ )<sub>aq</sub>の存在を示唆している。筆者等はこれを調べるために77K及び室温でのナノ秒ラジオリシスにより8M-18M NaOH アルカリ氷及びアルカリ水溶液の研究を行ってきた。その結果、77Kのオナラ室温においてもパルス照射後の初期に $Na^+$ イオンに関連した浅いトラップに局在化した電子が存在することを報告した<sup>4)</sup>。今回、さらに $Na^+$ イオンとの関連を示す結果を得たので報告する。

試料の調製と実験: NaOH,  $NaClO_2$ ,  $K_2CrO_4$  は市販試薬特級のもをそのまま用いた。溶液はすべて3回蒸留水を用いて準備された。照射直前に試料は高純度Arでバブリングされた。アルカリ氷は急冷法で作られた。線源は北大45MeVライナックからの10ns中、100ns中の電子線パルス(線量5-15 krad/パルス)を用いた。

結果と考察: Fig. 1 は77Kにおける0.01M  $K_2CrO_4$ を含む8M, 18M NaOH アルカリ氷に対するパルス照射後の吸収スペクトルを示している。○は300ms後, ●は600ms後である。捕捉剤を含まないときには300-600ns

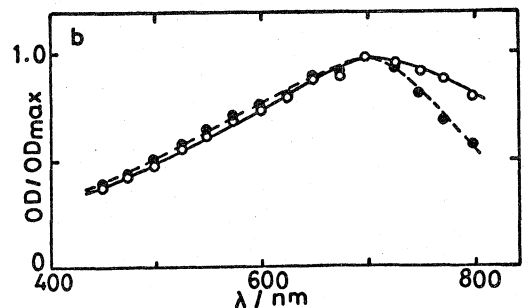
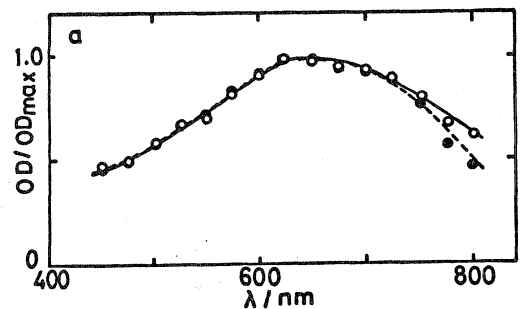


Fig. 1 (a): 8M (b): 18M

でスペクトルはほとんど変化しない。捕捉剤がある場合には 8 M (a 図) に較べて 18 M (b 図) においてより長波長側の減衰が大きい。これは  $CrO_4^{2-}$  が  $Na^+$  イオンに関連した局在化電子をより効率的に捕捉することを示している。以下、室温の結果を示す。

[NaOH] (M)	No ethanol		Containing 0.5 M ethanol	
	$2k_1/\epsilon_{max}^{-1} l^2$ ( $sec^{-1} \times 10^{-6}$ )	$k_2$ ( $sec^{-1} \times 10^{-6}$ )	$2k_1/\epsilon_{max}^{-1} l^2$ ( $sec^{-1} \times 10^{-6}$ )	$k_2$ ( $sec^{-1} \times 10^{-6}$ )
5	4.1			
6			1.4	
8	2.0	2.6	1.0	3.0
10	1.4	2.3	0.76	2.6
12	0.98	2.7	0.46	2.7
14			0.33	2.9
15	0.54	2.3		

288 K において観測される吸収減衰には NaOH 濃度の増加 (5M - 15M) につれて、遅い減衰成分 (二次プロットに適合, 速度定数  $k_2$ ) に速い減衰成分 (一次プロットに適合, 速度定数  $k_1$ ) が付加してくる事を見出した。得られた  $k_1, k_2$  を Table 1 に示す。この二次プロットに適合する減衰は水和電子 ( $e_{aq}^-$ ) 同士の反応によって説明される。ラジカル捕捉剤としての 0.5 M エタノールを含む溶液においても 1 次に従う速い減衰成分が観測されることから (Table 1), この速い減衰は  $e_{aq}^-$  と  $OH(\cdot)$  との反応によるものではないと考えられる。

Table 1  $\epsilon_{max}$ : 吸収極大の吸光度  $l$ : 光路長

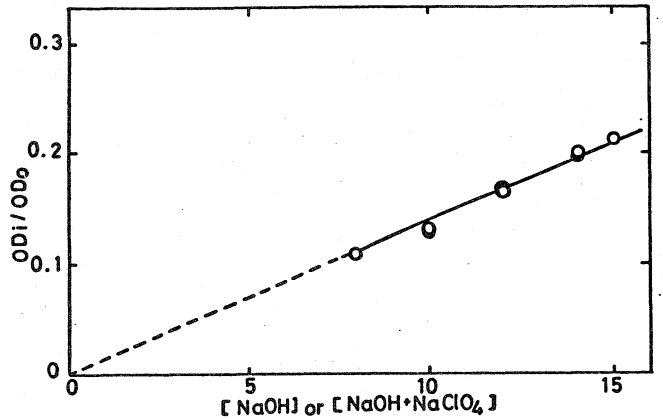


Fig. 2 ○: [NaOH] ●: [NaOH] + [NaClO<sub>4</sub>]

15M NaOH 水溶液におけるこの速い減衰成分の初期吸収スペクトル ( $\lambda_{max} = 700 \pm 20 nm$ ) は遅い減衰成分 ( $e_{aq}^-$ ) の吸収スペクトル ( $\lambda_{max} = 500 \pm 20 nm$ ) に重なるているが、明らかに長波長側へ移行しており、 $e_{aq}^-$  とは異なる過渡種によるものと考えられる。720 nm における初期全吸光度 ( $OD_t$ ) に対するこの速い減衰成分の吸光度 ( $OD_c$ ) の割合 ( $OD_c/OD_t$ ) は NaOH の濃度に比例しているのみならず (Fig. 2, ○印), 8M NaOH 水溶液に 2M - 6M の  $NaClO_4$  を加えた試料においても (Fig. 2, ●印) NaOH のみのときの値と一致した。このことは速い減衰成分は  $OH^-$  イオンには依存せず、 $Na^+$  イオンに関連していることを強く示唆しており、 $(Na^+ \cdots e^-)_{aq}$  の存在を指摘した以前の報告<sup>4)</sup> を補強している。

2. 室温での濃厚アルカリ性メタノールのマイクロ秒パルスラジオリシス: 溶媒和電子の吸収

スペクトルと減衰速度のメトキシアニオン濃度依存性

濃厚なアルカリ性メタノール中での溶媒和電子 ( $e_s^-$ ) の吸収減衰は一次プロットに従うがその寿命は  $CH_3O^-$  イオン濃度に依存することが知られている<sup>5)</sup>。しかし、筆者等の知る限り、

2M ≤ [CH<sub>3</sub>O] ≤ 3M の減衰速度定数は求められて  
 いる。今回、この領域を含めて 1.1M ≤ [CH<sub>3</sub>O] ≤  
 5.5M の減衰速度定数を測定したので報告する。

試料の調製と実験: メタノールは金属 Mg で脱  
 水したのち、N<sub>2</sub> 気流中で蒸留し、その中間留  
 分を用いた。アルカリ性メタノールは N<sub>2</sub> 雰囲気  
 のグローブボックス内で金属 Na を溶解して  
 調製された。メトキシアニオン濃度は滴定に  
 よって決定した。試料は照射直前に約 30 分 Ar ガス  
 でバブリングされた。線源として北大 4 MeV ライ  
 ナックからの 1.6 μsec 中電子線パルス (線量 1.9-3.2  
 krad/パルス) を用いた。

結果と考察: Fig. 3 に e<sub>s</sub> の吸収スペクトルを示す。  
 [CH<sub>3</sub>O] ≤ 3M では λ<sub>max</sub> は中性メタノール中の値  
 (630 nm) と一致しているが 3.5M では短波長側へ移  
 行し、Pikaev 等の結果<sup>5)</sup> と傾向を同じくしている。

観測された e<sub>s</sub> の減衰速度定数の CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> イオン濃度  
 に対する依存性を Fig. 4 に示す。測定値は Pikaev  
 等の値と一致するものに加え、2M ≤ [CH<sub>3</sub>O] ≤ 3M  
 の実験値を新たに得た。[CH<sub>3</sub>O] ≥ 3M における 1/τ<sub>1</sub>  
 の直線的な増大は Pikaev 等の反応機構 (Fig. 5, [I] 式)  
 で説明される。[I] 式と実験結果から τ<sub>1</sub> = 8 ×  
 10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>, k<sub>2</sub> = 1.3 × 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup> を得た。こ  
 の値は Pikaev 等の値と一致している。しかし、[CH<sub>3</sub>O] ≤ 3M  
 では測定値は [I] 式と傾向を異に  
 している。低濃度では反応 (4) が生じていないと  
 して導かれる [II] 式と [I] 式では実験結  
 果は十分に説明されない。e<sub>s</sub> の減衰過程の CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>  
 イオン濃度に対する依存性を説明するより  
 妥当な機構を考察する必要がある。

参考文献 1) Y. Kondo, et al, J. Phys. Chem., in press. 2) V. N. Shubin, et al, Int. J. Phys. Chem.,  
 2, 1 (1970). 3) J. Kroh, et al, Rad. Phys. Chem., 11, 111 (1978). 4) Y. Kondo, et al,  
 6th ICRR in Tokyo, Abstract P. 55 (1979). 5) Pikaev, et al, J. Phys. Chem., 76, 3675 (1972).

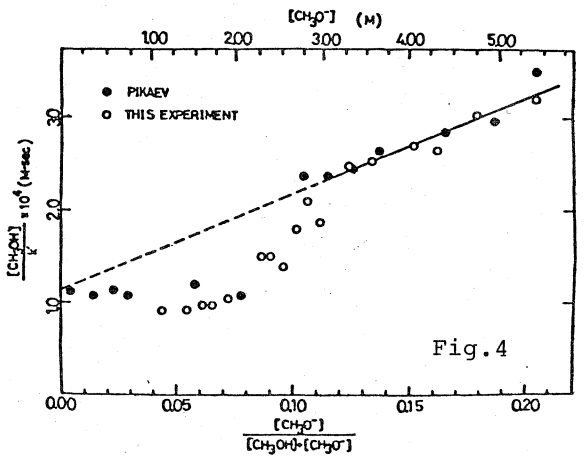
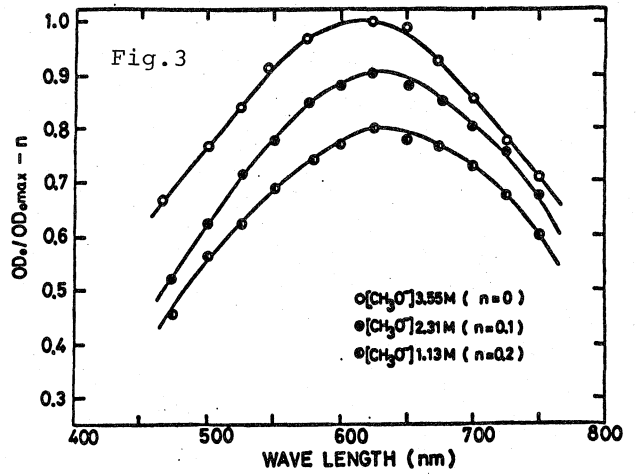
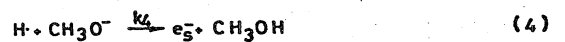
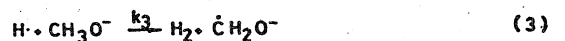
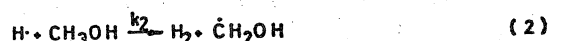


Fig. 5



$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_4}{k_1 k_2} \frac{[CH_3O^-]}{[CH_3OH] + [CH_3O^-]} \quad (I)$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{k_1} \quad (II)$$